

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年9月1日 (01.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/080474 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>:  
G03F 7/039, H01L 21/027

C08G 85/00,

(74)代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI, Sumio et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/000660

(22)国際出願日: 2005年1月20日 (20.01.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2004-045521 2004年2月20日 (20.02.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 Kanagawa (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 緒方 寿幸 (OGATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 松丸 省吾 (MATSUMARU, Syogo) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

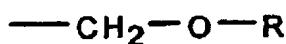
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE POLYMER, AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54)発明の名称: 高分子化合物、該高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法



(1)

(57) Abstract: A polymer which, in a chemical amplification type positive resist system, changes considerably in alkali solubility through exposure to light; a photoresist composition which contains the polymer and can form a fine pattern having high resolution; and a method of forming a resist pattern. The photoresist composition and the method of resist pattern formation employ the polymer, which has as

an alkali-soluble group (i) at least one substituent selected among alcoholic hydroxy, carboxy, and phenolic hydroxy and in which the substituent has been protected by an acid-dissociable dissolution-inhibitive group (ii) represented by the following general formula (1): [Chemical formula 1] -CH<sub>2</sub>-O-R wherein R represents a C<sub>20</sub> or lower organic group having at least one hydrophilic group.

/続葉有/

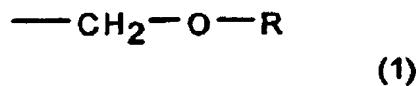
WO 2005/080474 A1



## (57) 要約:

本発明は、化学增幅型ポジレジストの系において露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化する高分子化合物、高解像性の微細パターンを形成できる、該高分子化合物を含有してなるフォトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供する。これらフォトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法は、アルカリ可溶性基(i)として、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基から選択される少なくとも1種の置換基が、下記一般式(1)

## 【化1】



(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑制基(ii)で保護されている高分子化合物を用いる。

## 明 細 書

### 高分子化合物、該高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに用いられる、高分子化合物、少なくとも該高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法に関する。詳しくは、波長300nm以下の光源、例えばKrF、Ar F、 $F_2$ エキシマレーザーを用いた微細パターニングにおいて優れた解像特性を有するフォトレジスト組成物用の高分子化合物、該高分子化合物を含有してなるフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法に関する。

本願は、2004年2月20日に日本国に出願された特願2004-045521号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

#### 背景技術

[0002] 半導体集積回路パターンの微細化は、光リソグラフィーおよびその周辺技術の進歩により達成されてきたといつても過言ではない。この光リソグラフィーは、周知のように、大きく分けて2つの技術に支えられている。一つは、ステッパー やスキャナーと呼ばれる縮小投影露光装置の露光波長や開口数であり、他の一つは、前記縮小投影露光装置によってマスクパターンが転写されるフォトレジスト組成物の転写解像性を主体としたレジスト特性である。これらが車の両輪のように作用し合って光リソグラフィーによる半導体集積回路パターンの加工精度を向上させてきた。

[0003] 縮小投影露光装置に用いられる光源は、回路パターンの高解像度化の要請を受けて、ますます短波長化されている。一般に、レジスト解像性が約0. 5  $\mu$  mである場合、主要スペクトルが436nmである水銀ランプのg線が、約0. 5~0. 30  $\mu$  mである場合、主要スペクトルが365nmである水銀ランプのi線が用いられる。また、レジスト解像性が約0. 30~0. 15  $\mu$  mである場合、248nmのKrFエキシマレーザーが、約0. 15  $\mu$  m以下である場合、193nmのArFエキシマレーザーが用いられる。そして、さらなる微細化のために157nmの $F_2$ エキシマレーザーや126nmのAr<sub>2</sub>エキシマレ

ーヤー、EUV(極端紫外線 波長13nm)の使用が検討されている。

- [0004] 一方、フォトレジスト組成物について見てみると、現在では、有機または無機反射防止膜との組み合わせや照明系の工夫により、KrFエキシマレーザーを用いたリソグラフィーにおいて、KrF用フォトレジストの延命化がなされるとともに、 $\lambda/2$ 以下の約110nmを視野に入れたフォトレジスト組成物の開発が行われている。また、ArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィーにおいて、ノードが約90nm以下である将来の微細パターンの量産に好適なArF用フォトレジスト組成物の提供が望まれている。そして、前記F<sub>2</sub>エキシマレーザーを用いたリソグラフィーは、ノードが65nm以下である将来の微細パターンの加工技術を担うものとして注目されており、このF<sub>2</sub>エキシマレーザーを用いたリソグラフィーによる微細加工にも十分に適用可能なフォトレジスト組成物の開発が進められている。
- [0005] このような微細パターンを得ることは、従来のアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基含有化合物を基本成分としたポジ型フォトレジストでは困難であるため、より短波長の遠紫外線(200～300nm)、KrF、ArF、F<sub>2</sub>などのエキシマレーザー、電子線及びX線を利用したフォトレジストの開発が要望されている。かかるフォトレジストとして高解像性が達成される上に、放射線の照射により発生した酸の触媒反応、連鎖反応が利用でき、量子収率が1以上で、しかも高感度が達成できる化学增幅型レジストが注目され、盛んに開発が行われている。
- [0006] 上記化学增幅型レジストとしては、例えば、下記非特許文献(1～3)に示されるように、フッ素化されたアルコールへの酸解離性保護基としてアセタール基、tert-ブチル基のような3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、またはtert-ブトキシカルボニルメチル基を含有するフォトレジストなどが知られている。
- [0007] しかしながら、非特許文献1～3に示された化学增幅型レジストにおいては、レジストパターンの解像性や形状等において十分なものとは言えず、さらなる改善が望まれている。

非特許文献1:T. Hagiwara, S. Irie, T. Itani, Y. Kawaguchi, O. Yokokoji, S. Kodama著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第16巻, 557頁, 2003年.

非特許文献2:F. Houlihan, A. Romano, D. Rentkiewicz, R. Sakamuri, R.

R. Dammel, W. Conley, G. Rich, D. Miller, L. Rhodes, J. McDaniels, C. Chang著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第16巻, 581頁, 2003年.

非特許文献3:Y. Kawaguchi, J. Irie, S. Kodama, S. Okada, Y. Takebe, I. Kaneko, O. Yokokoji, S. Ishikawa, S. Irie, T. Hagiwara, T. Itani著, Proc. SPIE, 第5039巻, 43頁, 2003年.

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

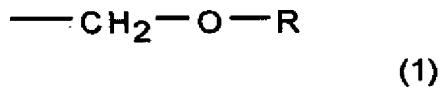
[0008] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、レジストパターンの解像性や形状に優れる新規な酸解離性溶解抑止基を有する高分子化合物、該高分子化合物を含有してなるフォトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために、フォトレジスト組成物用高分子化合物が有するアルカリ可溶性基の保護基として様々な酸解離性溶解抑止基を導入して、それら高分子化合物のレジスト特性について鋭意研究を進めたところ、特定の一般式で表される親水性の酸解離性溶解抑止基を用いた場合に、レジストパターンの解像性が向上した微細パターンを形成できること、併せて、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥が低減することを初めて見いだし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の第一の態様(aspect)にかかる高分子化合物は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する高分子化合物であって、アルカリ可溶性基(i)を有し、このアルカリ可溶性基(i)における水酸基の水素原子の一部が、下記一般式(1)

[化1]



(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑止基(ii)で保護されている。

このアルカリ可溶性基(i)は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。アルカリ可溶性基(i)がアルコール性水酸基である場合、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することがさらに好ましい。

上記一般式中、親水性基は、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。

[0011] 本発明の第二の態様(aspect)にかかるフォトレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分(A)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(B)とを含有してなり、この基材樹脂成分(A)が、前述の高分子化合物である。

[0012] 本発明のレジストパターン形成方法は、このようなフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記フォトレジスト膜を露光する工程、露光された前記フォトレジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含む。

## 発明の効果

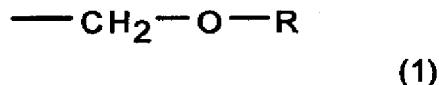
[0013] 本発明によれば、特定の一般式で表され、かつ分子内に親水性を有する酸解離性溶解抑止基(ii)を有する高分子化合物を用いることにより、化学增幅型ポジレジストの系においては露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりを防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性を向上させ、レジストのアルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明の第一の態様(aspect)にかかる高分子化合物は、それらの分子中のアルカリ可溶性基(i)における水酸基の水素原子の一部が、下記一般式(1)

[化2]

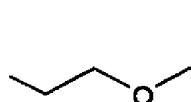


(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑止基(ii)で保護されていることを特徴とする。

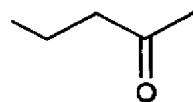
本発明の高分子化合物は、化学增幅型ポジ型レジストの系に用いられると、該高分子化合物が上記一般式(1)で示される親水性の酸解離性溶解抑止基(ii)を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPost Exposure Bake(以下、「PEB」と略記する。)プロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を示す。従って、前記化学增幅型ポジ型レジストは、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりを防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性を向上させ、レジストのアルカリ現像液への親和性を向上させることにより現像欠陥を低減することができる。

- [0015] 前記酸解離性溶解抑止基(ii)は、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも1種のアルカリ可溶性基(i)における水酸基の水素原子を除いた酸素原子に結合している。
- [0016] 前記酸解離性溶解抑止基(ii)は、上記一般式(1)で表され、式中、親水性基は、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。
- [0017] このような親水性基を有するRは、炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基であり、例えば下記化学式(2)～(10)であらわされる基を挙げることができる。

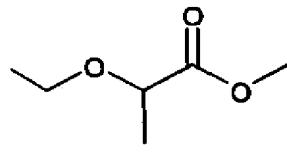
[0018] [化3]



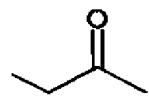
(2)



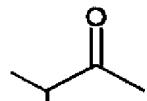
(3)



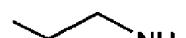
(4)



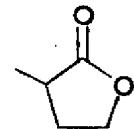
(5)



(6)



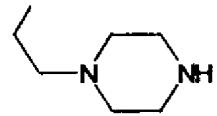
(7)



(8)



(9)



(10)

このような親水性基を有するRとしては、炭素数2～6、好ましくは2～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基に、メキシ基またはエトキシ基などの炭素数1～5の低級アルコキシ基、メキシカルボニル基またはエトキシカルボニル基などの炭素数2～6の低級アルコキシカルボニル基、アセチル基またはプロピオニル基などの炭素数1～5のアシリル基、アミノ基、イミノ基などが結合した有機基;炭素数2～6のラクトン環、環状エーテル基、窒素含有脂環式基などの有機基が好ましい。

[0019] 本発明の高分子化合物におけるアルカリ可溶性基(i)は、前述の非特許文献における例示、および、これまで提案されているKrFレジスト、ArFレジスト、 $F_2$ レジストから公知であり、これら公知のものを使用することができる。そのようなアルカリ可溶性基(i)としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基等が挙げられ、特に限定されない。

本発明においては、アルカリ可溶性基(i)は、アルコール性水酸基、フェノール性

水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。中でもアルコール性水酸基が、透明性が高く、また適度なアルカリ可溶性を有するため、好適である。また、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有するアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。

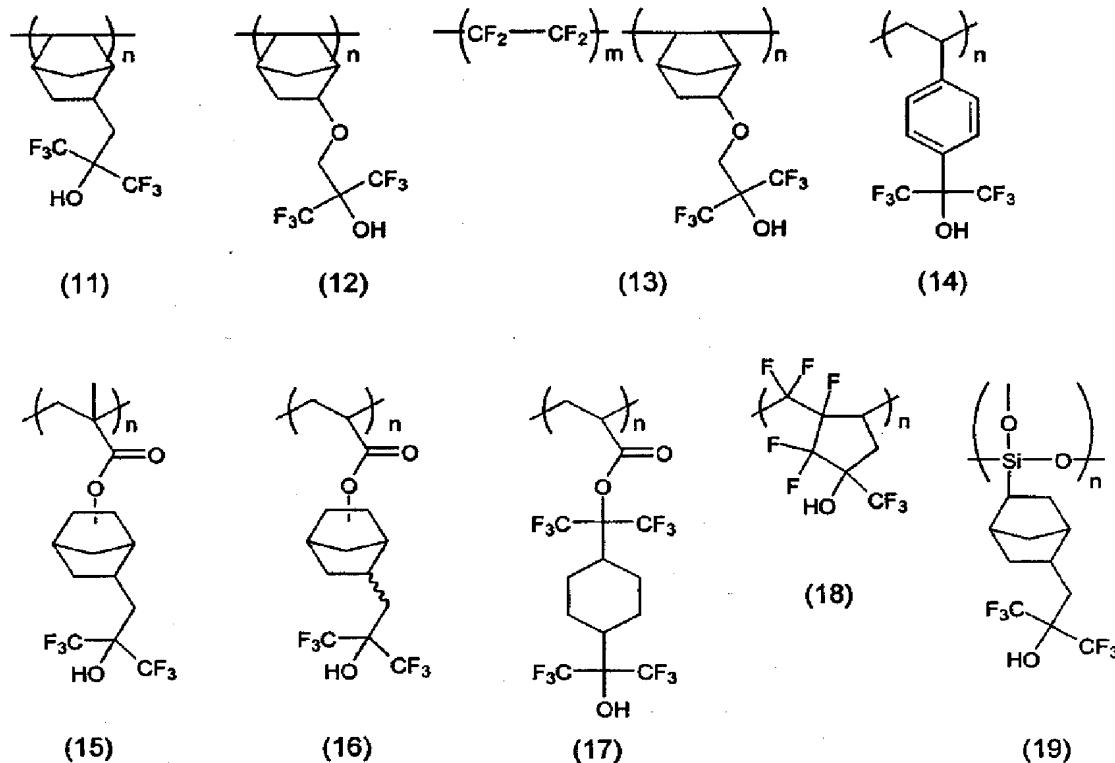
- [0020] 前記アルコール性水酸基は、単にヒドロキシル基であってもよいし、ヒドロキシル基を有する、アルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基またはアルキル基のような、アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基等であってもよい。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基としては、炭素数1ー5の低級アルキルオキシ基、炭素数1ー10の低級アルキルオキシ低級アルキル基、炭素数1ー5の低級アルキル基が挙げられる。
- [0021] 前記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。
- [0022] また、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい。好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基またはアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基におけるそのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。
- [0023] 前記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、 $(HO)C(CF_3)_2$

$\text{CH}_2\text{O}$ —基、2—ビス(トリフルオロメチル)—2—ヒドロキシ—エチルオキシ基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{C}\text{F}_{3\text{--}2})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —基、3—ビス(トリフルオロメチル)—3—ヒドロキシプロピルオキシ基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{C}\text{F}_{3\text{--}2})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ —基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{C}\text{F}_{3\text{--}2})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ —基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{C}\text{F}_{3\text{--}2})\text{CH}_2$ —基、2—ビス(トリフルオロメチル)—2—ヒドロキシ—エチル基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{C}\text{F}_{3\text{--}2})\text{CH}_2\text{CH}_2$ —基、3—ビス(トリフルオロメチル)—3—ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

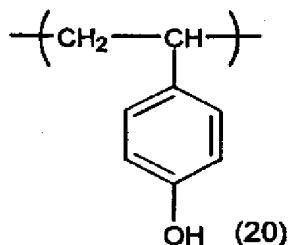
- [0024] 前記フェノール性水酸基としては、例えば、安価で容易に入手できることから、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどに含まれるフェノール性水酸基などが挙げられる。これらの中で、ポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基は解像性に優れ、微細パターンに適しているので好ましい。
- [0025] 前記カルボキシル基としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基が挙げられる。このエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸などが挙げられる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。
- [0026] 本発明の高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが5000～80000、好ましくは8000～50000、さらに好ましくは8000～20000とされる。また、分散度( $M_w/M_n$ )は、1.0～5.0程度、好ましくは1.0～2.5、さらに好ましくは1.0～2.0である。
- [0027] 本発明の高分子化合物は、前記アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基を有する単量体単位から選ばれる少なくとも1種または2種以上の単位から構成することができ、従来公知のフォトレジスト組成物用高分子化合物の単位をさらに含んでいてもよいし、そのような高分子と混合して用いることもできる。
- [0028] 本発明の高分子化合物の前駆体である、アルカリ可溶性基(i)を有する高分子化合物としては、例えば、下記化学式(11)から(19)で示される、アルコール性水酸基を有し、該アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が少なうとも一つのフッ素原子を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物、また下記化学式(20)で示されるヒドロキシスチレン単位又は $\alpha$ -メチルヒドロキシスチ

ン単位などのフェノール性水酸基を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物、および下記化学式(21)で示されるメタクリル酸又はアクリル酸等のカルボキシル基を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物などを挙げることができる。

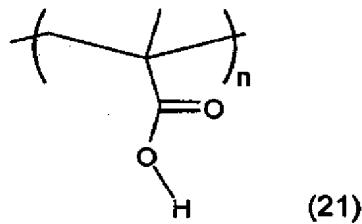
[0029] [化4]



[0030] [化5]



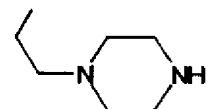
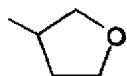
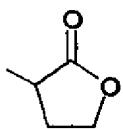
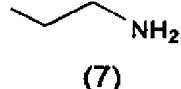
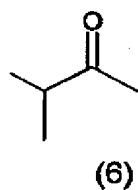
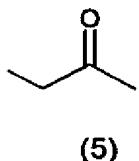
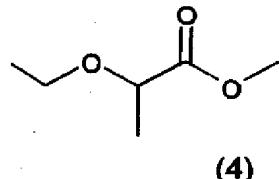
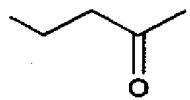
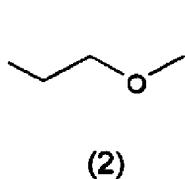
[0031] [化6]



- [0032] アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも一つのアルカリ可溶性基(i)を有する公知の低分子化合物は、該アルカリ可溶性基(i)の水酸基の水素原子を、本発明の高分子化合物における上記一般式(1)で表される酸解離性溶解抑制基(ii)によって置換すると、溶解抑制剤として用いられるフォトレジスト組成物用低分子化合物として用いることができる。該フォトレジスト組成物用低分子化合物は、それらの分子中のアルカリ可溶性基(i)が、上記一般式(1)で示される酸解離性溶解抑止基(ii)で保護されている。前記フォトレジスト組成物用低分子化合物は、酸解離性抑制剤(C)として化学增幅型ポジ型レジストの系に用いられると、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を示す。従って、前記化学增幅型ポジ型レジストは、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりを防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性を向上させ、レジストのアルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。
- [0033] 前記フォトレジスト組成物用低分子化合物における酸解離性溶解抑止基(ii)は、本発明の高分子化合物における酸解離性溶解抑止基(ii)と同様であり、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも1種のアルカリ可溶性基(i)を有する低分子化合物における該アルカリ可溶性基(i)の水素原子を除いた酸素原子に結合している。
- [0034] 前記酸解離性溶解抑止基(ii)は、上記一般式(1)で表され、式中、親水性基は、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。

[0035] このような親水性基を有するRとしては、下記化学式(2)～(10)で示される有機基を挙げることができる。

[0036] [化7]



このような親水性基を有するRとしては、炭素数2～6、好ましくは2～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基に、メキシ基またはエトキシ基などの炭素数1～5の低級アルコキシ基、メキシカルボニル基またはエトキシカルボニル基などの炭素数2～6の低級アルコキシカルボニル基、アセチル基またはプロピオニル基などの炭素数1～5のアシリル基、アミノ基、イミノ基などが結合した有機基；炭素数2～6のラクトン環、環状エーテル基、窒素含有脂環式基などの有機基が好ましい。

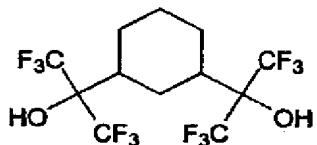
[0037] 該フォトレジスト組成物用低分子化合物におけるアルカリ可溶性基(i)は、これまで提案されているKrFレジスト、ArFレジスト、 $F_2$ レジストから公知であり、これら公知のものを使用することができる。そのようなアルカリ可溶性基(i)としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基等が挙げられ、特に限定されな

い。

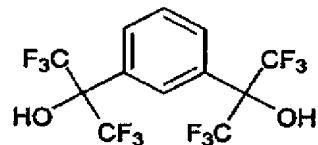
該フォトレジスト組成物用低分子化合物においては、前記アルカリ可溶性基は、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。中でもアルコール性水酸基が、透明性が高く、また適度なアルカリ可溶性を有するため、好適である。また、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有するアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。

[0038] 前記フォトレジスト組成物用低分子化合物としては、例えば、下記化学式(22)および(23)で示される、アルコール性水酸基を有し、該アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が少なくとも一つのフッ素原子を有する化合物、後述するカルボキシル基を有する化合物、および後述するフェノール性水酸基を有する化合物を挙げることができる。

[0039] [化8]



(22)



(23)

[0040] 前記カルボキシル基を有する化合物としては、化学增幅型レジストの溶解抑制剤前駆体として公知のコール酸、リトコール酸等の胆汁酸等が挙げられる。

前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、非化学增幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている多価フェノール化合物を用いることができる。そのような多価フェノール化合物としては、例えば、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、

ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンなどが挙げられ、また、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の4核体などが挙げられる。

[0041] 本発明の特定の酸解離性溶解抑制基(ii)を有するフォトレジスト組成物用高分子化合物および低分子化合物は、ハロゲン原子を含有したハロゲン化メチルエーテル化合物を出発物質とし、このハロゲン化メチルエーテル化合物を酸解離性溶解抑制基(ii)の前駆体としてまず合成し、このハロゲン化メチルエーテル化合物とアルカリ可溶性基(i)を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることにより、得ることができる。

例えば、前記フォトレジスト組成物用高分子化合物および低分子化合物は、クロロメチルエーテル化合物を、それぞれアルコール水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基から選択される少なくとも1種の置換基を有する高分子化合物または低分子化合物と反応させることにより得ることができる。

[0042] 前記クロロメチルエーテル化合物は、下記反応式に示す方法により合成することができる。すなわち、アルコール化合物にパラホルムアルデヒドを加え、該アルコール化合物に対し、2. 0-3. 0当量の塩化水素ガスを吹き込み、塩酸酸性下、40-100°Cにて反応する。反応終了後、生成物を減圧蒸留することにより、目的のクロロメチルエ

ーテル化合物を得ることができる。

[0043] [化9]



- [0044] 本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記フェノール性水酸基を保護した高分子化合物は、例えば、化学式(20)に示されるポリヒドロキシスチレン樹脂に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。フェノール性水酸基を保護した低分子化合物も同様に相当する低分子多価フェノール化合物に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。
- [0045] 本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記カルボキシル基を保護した高分子化合物は、例えば、前記ハロゲン化メチルエーテル化合物をアクリル酸又はメタクリル酸などの不飽和カルボン酸と反応させ、これによつて得た不飽和カルボン酸エステルを一つのモノマーとし、これとアクリル酸又はメタクリル酸等のカルボキシル基を有する他のモノマーと重合することにより得ることができる。前記カルボキシル基を保護した低分子化合物も同様に相当する前記の胆汁酸等に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。
- [0046] 本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記アルコール性水酸基を保護した高分子化合物は、例えば、前記したフッ素アルコール含有又はアルコール含有ポリマーに前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。アルコール性水酸基を有する低分子化合物も同様に相当するフッ素アルコール含有又はアルコール含有ポリマー低分子化合物に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。
- [0047] 以上のようにして得られたハロゲン化メチルエーテル化合物を、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも1種のアルカリ可溶性基(i)を有する前記高分子化合物又は低分子化合物と反応させることにより、該アルカリ可溶性基(i)が上記一般式(1)で示される酸解離性溶解抑止基(ii)で保護された本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物

を得ることができる。

[0048] 本発明の第二の態様(aspect)にかかるフォトレジスト組成物は、少なくとも、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分(A)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(B)とを含有してなり、酸発生剤(B)の配合量が基材樹脂成分100質量部に対し、0.5～30質量部であり、この基材樹脂成分(A)が、前述の高分子化合物である。また、このフォトレジスト組成物は、さらに、酸解離性溶解抑制剤(C)として、前述のフォトレジスト組成物用低分子化合物を含有することができる。

このような高分子化合物を本発明の化学增幅型ポジ型レジストの系に用いると、該高分子化合物は、上記一般式(1)で示される親水性の酸解離性溶解抑止基(ii)を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を示す。従って、前記化学增幅型ポジ型レジストは、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりを防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性を向上させ、レジストのアルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

また、このようなフォトレジスト組成物用低分子化合物を本発明の化学增幅型ポジ型レジストの系に用いると、該フォトレジスト組成物用低分子化合物は、上記一般式(1)で示される親水性の酸解離性溶解抑止基(ii)を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を示す。従って、前記化学增幅型ポジ型レジストは、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりを防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性を向上させ、レジストのアルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

[0049] 前記酸解離性溶解抑制剤(C)は、基材樹脂成分(A)100質量部に対して通常3～50質量部、好ましくは5～30質量部、さらに好ましくは5～15質量部の範囲で用いられる。酸解離性溶解抑制剤(C)の配合量がこの範囲内であるとき、感度が劣化

したり、フォトレジスト塗布液の保存安定性が悪化することなく、解像性、パターンの形状改善効果が得られる。

[0050] なお、本発明のフォトレジスト組成物に用いる酸発生剤(B)としては、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤(B)などを特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤(B)としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。このようにいろいろな酸発生剤が提案されているが、特には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メキシフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩が好ましい。なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするスルホニウム塩が、適度な酸の強度とレジスト膜中の拡散性を有することから好ましい。酸発生剤(B)は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、例えば基材樹脂成分(A)100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~20質量部、さらに好ましくは3~15質量部とされる。酸発生剤(B)の配合量がこの範囲内であるとき、フォトレジスト組成物としての保存安定性を損なうことなく、十分な潜像形成が得られる。

[0051] 前記フォトレジスト組成物は、必要に応じ、さらに含窒素化合物(D)を含有することができる。化学増幅型レジスト組成物に含窒素化合物を酸拡散防止剤などとして少量配合することはすでに公知である。本発明においても、このような公知の含窒素化

合物を添加することができる。そのような含窒素化合物としては、アミンやアンモニウム塩が挙げられる。

- [0052] 前記アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミンなどの脂肪族第二級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなどの脂肪族第三級アミン(トリアルキルアミン；なお、上記における窒素に結合する3つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)；N, N-ジメチルモノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどの第三級アルカノールアミン；N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N, N-ジメチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミンなどを挙げることができる。
- [0053] 前記アンモニウム塩としては、アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の第4級アルキルアンモニウムイオンと乳酸のような水酸基を有する有機カルボン酸のイオンとの塩を挙げができる。
- これらの中でも、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミンなどの炭素数6～12の低級第3級アルカノールアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなど炭素数6～15のトリアルキルアミンが、微細なレジストパターンのトップ部分における膜減りの低減効果に優れることから、好ましい。
- [0054] 前記含窒素化合物(D)は、基材樹脂成分(A)100質量部に対して通常0.01～5質量部、好ましくは0.05～3質量部、さらに好ましくは0.1～2質量部の範囲で用いられる。含窒素化合物(D)の配合量がこの範囲内であるとき、露光により発生した酸の拡散抑制作用によるパターンの形状改善効果が得られ、かつ、酸の拡散を過剰に

抑止することによるいわゆる露光感度の劣化を防止できる。

- [0055] また、本発明のフォトレジスト組成物は、前記含窒素化合物(D)の添加による感度劣化防止等の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有することができる。
- [0056] 前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。
- [0057] 前記リンのオキソ酸もしくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体；ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体；ホスフイン酸、フェニルホスフイン酸などのホスフイン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。該有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体成分は、基材樹脂成分(A)100質量部当り0.01～5.0質量部、好ましくは0.05～3質量部、さらに好ましくは0.1～2質量部の範囲で用いられる。有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体の配合量がこの範囲内であるとき、含窒素化合物(D)の添加による感度劣化を防止することができる。
- [0058] 本発明のフォトレジスト組成物は、前記基材樹脂成分(A)、前記酸発生剤(B)、酸解離性溶解抑制剤(C)、および含窒素化合物(D)、さらに必要に応じて添加される任意成分を有機溶剤に溶解し、均一な溶液として用いられる。そのような有機溶剤としては、具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン

酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)などが好ましい。

該有機溶剤の量はフォトレジスト膜を形成する上で基板等に塗布可能な濃度とされる。

- [0059] また、本発明のフォトレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば、公知の溶解抑制剤、フォトレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。
- [0060] 本発明のレジストパターン形成方法は、このようなフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、前記フォトレジスト膜を露光する工程と、露光された前記フォトレジスト膜を現像することによりレジストパターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。
- [0061] 本発明のフォトレジスト組成物は、通常のリソグラフィープロセスによりレジストパターンを形成する。具体的には、まず、基板上にフォトレジスト組成物を回転塗布などにより塗布して、乾燥させることにより、レジスト膜を形成する。次いで、マスクパターンを介して選択的に露光し、又は電子線描画により露光し、露光後加熱する。最後にアルカリ水溶液にて現像することにより、レジストパターンが形成される。なお、さらにポストベーク処理を必要に応じて行ってもよい。光源としては、限定されるものではないが、300nm以下の遠紫外光、具体的にはKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、 $F_2$ エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)、電子線、軟X線、X線などを使用することができる。特には、ArFエキシマレーザーおよび $F_2$ エキシマレーザーが好ましい。
- [0062] リソグラフィープロセスの条件、すなわち、レジスト塗布の回転数、プレベーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件は、これまで慣用的に行なわれている条件でよい。具体的には、回転数は500～5000rpm程度、より具体的には1200～3500rpm程度であり、プレベーク温度は70～130°Cの範囲である。これによつて

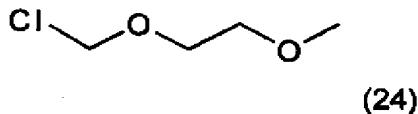
、レジスト膜厚80～250nmを形成する。露光は、マスクを介して露光すればよい。選択的露光におけるマスクとしては、通常のバイナリーマスクや位相シフトマスクなど公知のものが用いられる。露光後の加熱温度は90～140°Cの範囲であり、アルカリ現像条件は、1～5重量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)現像液により、15～30°C、特に23°Cにて、15～90秒間現像し、その後、水リノスを行う。

### 実施例 1

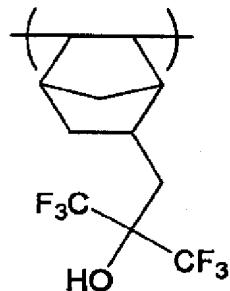
[0063] [合成例]1-クロロメトキシ-2-メトキシエタンのアルカリ可溶性樹脂への導入  
以下、下記式(25)～(30)で表される樹脂を、それぞれ樹脂1～6と呼ぶ。

下記式(24)で示される1-クロロメトキシ-2-メトキシエタンを、付加重合又はラジカル重合により合成された市販の下記式(25)と(26)でそれぞれ表される樹脂1と2に導入することにより、本発明の高分子化合物である樹脂3～6を得た。これらの樹脂1～6の化学的分析結果(重量平均分子量と分散度と酸解離性溶解抑制基の導入率)を表1に示す。

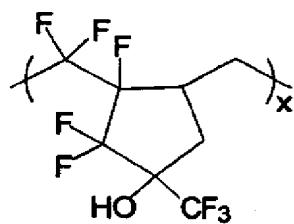
[0064] [化10]



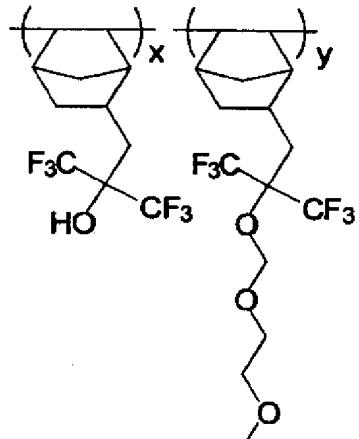
[0065] [化11]



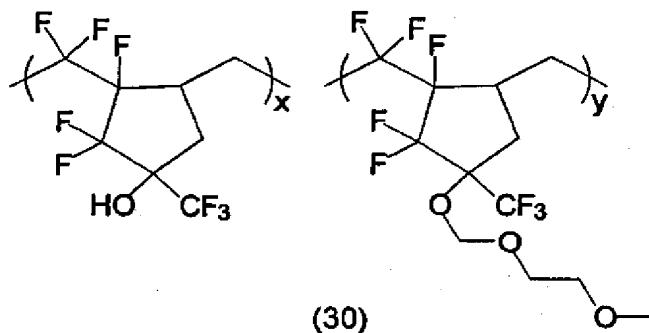
(25)



(26)



(27-29)



[0066] [樹脂合成例1]

10. 0gの樹脂1(式(25))を100mLのテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム0.48gを加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、1.36gの1-クロロメキシ-2-メトキシエタン化合物(式(24))を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥した後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール:純水(80:20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥し、白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂3(式(27))とする。

[0067] [樹脂合成例2]

5. 4gの樹脂1(式(25))を70mLのテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム0.14gを加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、0.75gの1-クロロメキ

シ-2-メキシエタン化合物(式(24))を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥した後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール:純水(80:20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥し、白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂4(式(28))とする。

[0068] [樹脂合成例3]

5. 4gの樹脂1(式(25))を70mLのテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム0.05gを加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、0.24gの1-クロロメキシ-2-メキシエタン化合物(式(24))を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥した後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール:純水(80:20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥し、白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂5(式(29))とする。

[0069] [樹脂合成例4]

6. 0gの樹脂2(式(26))を200mLのテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム0.29gを加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、1.15gの化合物1-クロロメキシ-2-メキシエタン(24)を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥した後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール:純水(80:20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥し、白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂6(30)とする。

[0070] [表1]

表1 樹脂1—樹脂6の物性値

	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	組成比 (x/y)
樹脂1	8500	—	—
樹脂2	10900	—	—
樹脂3	9000	1.67	0.8/0.2
樹脂4	8890	1.69	0.89/0.11
樹脂5	9440	1.71	0.96/0.04
樹脂6	15000	2.0	0.9/0.1

## 実施例 2

### [0071] ポジ型フォトレジストの露光解像性の確認

有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、シップレー社製)を、スピナーナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、90秒間焼成して乾燥させることにより、82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、後述するポジ型フォトレジスト組成物を、スピナーナーを用いて上記有機反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で110°C、90秒間プレベークし、乾燥させることにより、膜厚200nmのフォトレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帶)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターン(6%透過率ハーフトーンマスク)を介して選択的に照射した。そして、90°C、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥することにより、レジストパターンを形成した。

その結果、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示した。このときの露光量は14mJ/cm<sup>2</sup>であった。

### [0072] ポジ型フォトレジストの組成:

ポジ型フォトレジスト用組成物は、以下に示す酸発生剤、クエンチャー、および溶剤

を用いて調製した。

樹脂3(27)

100質量部

酸発生剤:トリフェニルスルホニウム・ペーフルオロブタンスルホネート(TPS-PFS)  
S)

2.0質量部

クエンチャー(含窒素化合物):トライソプロパノールアミン 0.2質量部

有機溶剤:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)

1250質量部

[0073] 以上の露光解像性評価により、本発明の高分子化合物の1例である樹脂3を含有するポジ型フォトレジスト用組成物(実施例2)について、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示すことが明らかとなった。このときの露光量は14mJ/cm<sup>2</sup>であった。

[0074] 樹脂3と同様に、表1の樹脂4から6を含有するポジ型フォトレジスト用組成物についても、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示した。

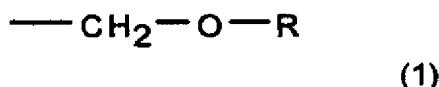
### 産業上の利用可能性

[0075] 以上のように、本発明の高分子化合物は、化学增幅型ポジレジストの系において露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、パターンの膜べりが少なく、高解像性の微細パターン形成に有用であり、特に、KrF、ArFおよびF<sub>2</sub>露光用の微細パターン形成に適している。

## 請求の範囲

[1] 酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する高分子化合物であって、アルカリ可溶性基(i)を有し、このアルカリ可溶性基(i)における水酸基の水素原子の一部が、下記一般式(1)

[化1]



(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑止基(ii)で保護されている高分子化合物。

[2] 前記アルカリ可溶性基(i)が、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の高分子化合物。

[3] 前記アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有する請求項2に記載の高分子化合物。

[4] 前記一般式(1)中、前記親水性基が、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の高分子化合物。

[5] 酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分(A)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤(B)とを含有してなるフォトレジスト組成物であって、

前記基材樹脂成分(A)が、請求項1から4のいずれか1項に記載の高分子化合物であるフォトレジスト組成物。

[6] 請求項5に記載のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、

前記フォトレジスト膜を露光する工程と、

露光された前記フォトレジスト膜を現像することによりレジストパターンを形成する工程とを含むレジストパターン形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000660

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08G85/00, G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G85/00, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-348106 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims & WO 2004-097525 A1	1-6
A	JP 2003-322970 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2003-295443 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0019] to [0034] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report  
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/000660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-22072 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims; Par. Nos. [0070] to [0072], [0087], [0127] to [0130] & US 6596458 B1 & TW 546548 A & KR 2001029715 A	1-6

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G85/00, G03F7/039, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G85/00, G03F7/039, H01L21/027

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2004-348106 A (東京応化工業株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲 & WO 2004-097525 A1	1-6
A	JP 2003-322970 A (東京応化工業株式会社) 2003.11.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-295443 A (住友化学工業株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲, 段落【0019】-【0034】(ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
- の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  11.04.2005	国際調査報告の発送日  26.4.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-22072 A (富士写真フィルム株式会社) 2001.01.26, 特許請求の範囲, 段落【0070】－【0072】，【0087】，【0127】－【0130】 & US 6596458 B1 & TW 546548 A & KR 2001029715 A	1－6